

⑤ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑪ DE 2628975 C2

⑤ Int. Cl. 4:
C09C 1/30
C 09 K 9/00
C 01 B 33/18

⑳ Aktenzeichen: P 26 28 975.8-41
㉑ Anmeldetag: 28. 6. 76
㉒ Offenlegungstag: 29. 12. 77
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 13. 7. 89

DE 2628975 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉔ Patentinhaber:
Degussa AG, 6000 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Nauroth, Peter; Esch, Heinz, 5047 Wesseling, DE;
Kuhlmann, Robert, 5042 Erftstadt, DE; Bode, Rudolf,
Dipl.-Phys., 6482 Bad Orb, DE; Reister, Arthur, 8756
Kahl, DE; Bühler, Harald; Türk, Günter, Dipl.-Chem.
Dr., 6450 Hanau, DE

㉖ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-PS 9 46 433
DE-AS 14 67 019
DE-AS 12 99 617
DE-OS 24 35 860
DE-OS 20 20 887
US 39 54 944
US 36 49 588
US 34 45 189
US 31 32 961
US 30 85 905

BRUNAUER, EMMETT, FELLER: J. Am. Chem.
Soc. 60, 1938, S.309-319;

Fk 160 -
Trocken-Hydrophobierung.
D 15

㉗ Verfahren zur Herstellung einer hydrophobierten Fällungskieselsäure

DE 2628975 C2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer hydrophobierten Fällungskieselsäure sowie deren Verwendung als Verstärkenden Füllstoff in zu Elastomeren härtbaren Massen.

Füllstoffe sind feste Substanzen meist anorganischer Herkunft und verschiedener Zusammensetzung, deren Teilchen fein — bis grobkörnig und von verschiedener Form sein können und die einem chemisch-technischen Produkt zugesetzt werden, um bestimmte Eigenschaften zu verbessern.

Aus der DE-AS 14 67 091, Spalte 4, Beispiel 1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem in eine Wasservorlage gleichzeitig Wasserglaslösung und Schwefelsäure hinzugegeben wird. Der pH-Wert wird während der Fällung zwischen 10 und 11,5 gehalten. Nach der Fällung wird angesäuert auf einen pH-Wert von 2,5. Die Fällungskieselsäure weist eine Oberfläche von 250 m²/g und eine Teilchengröße von 0,01 bis 0,03 Mikrometer auf.

Aus der US-PS 34 45 189 ist ein Verfahren zur Herstellung von Fällungskieselsäure bekannt. Aus Spalte 2, Zeilen 35 bis 47 weiß der Fachmann, daß das Ansäuern der Fällungskieselsäure nach der Fällung notwendig ist, damit die Kieselsäure frei von Natriumionen gewaschen werden kann. Der Natriumwert entspricht dem Leitfähigkeitswert der Fällungskieselsäure. Die Fällungskieselsäure kann gemäß diesem Dokument hergestellt werden, indem man eine Wasserglaslösung und Schwefelsäure gleichzeitig in eine Vorlage aus Wasser gibt.

Die US-PS 39 54 944 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure, bei dem in eine Wasservorlage gleichzeitig an gegenüberliegenden Stellen des Reaktionsgefäßes Schwefelsäurelösung und Wasserglaslösung hinzugegeben wird.

Die US-PS 30 85 905 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Füllstoffen, die einen wasserabweisenden Charakter besitzen. Gemäß dem Beispiel 1 wird eine gefällte Kieselsäure mit einer Mischung von linearen Organopolysiloxanen hydrophobiert.

Die US-PS 31 32 951 beschreibt die Hydrophobierung von Füllstoffen durch saure Katalyse mit Mineralsäuren und organischen Säuren bei Raumtemperatur. Bei diesen Temperaturen bleibt die eingesetzte Säure im Produkt. Das entstehende, stark sauer reagierende Endprodukt ist für den Einsatz in heiß- wie auch kalthärtenden Silikonkautschukmassen auf der Basis von Diorganopolysiloxanen nicht einsetzbar, weil die starke Säure das Polysiloxan depolymerisiert.

Die US-PS 36 49 588 beschreibt ein Verfahren zur Hydrophobierung von Kieselsäure, wobei ringförmige oder zyklisierte Diorganopolysiloxane unter Verwendung von Ammoniak oder Amminen als Katalysatoren unter Druck eingesetzt werden.

Ein bekannter Füllstoff ist auf pyrogenem Wege hergestelltes Siliziumdioxid, z. B. Aerosil ®. Aufgrund des aufwendigen Herstellverfahrens des pyrogen gewonnenen Siliziumdioxids ist es wünschenswert, ein in mancher Beziehung gleichwertiges auf naß-chemischem Wege hergestelltes Siliziumdioxid, eine sogenannte Fällungskieselsäure an seiner Stelle einzusetzen.

Gegenstand der parallelen Anmeldung P 26 60 713.6—41 ist eine Fällungskieselsäure, welchen durch folgende physikalisch-chemische Stoffdaten gekennzeichnet ist:

BET-Oberfläche nach DIN 66 131 m²/g.

Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm

Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %

Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %

pH-Wert (in 5%iger wäßriger methanolischer Dispersion), µs

Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger methanolischer Dispersion), µs

Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l

SO₃-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %

Na₂O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %

150 ± 30
15—22
2,5—3,5
3 ± 0,5
3,5—5,5
< 500
60 ± 20
< 0,3
< 0,3

In einer bevorzugten Ausführung der Fällungskieselsäure kann die Leitfähigkeit in 4%iger wäßriger Dispersion von 50 bis 300 µS betragen. Der SO₃-Gehalt kann in einer bevorzugten Ausführungsform von 0,03 bis 0,2% betragen. Ebenso kann der Na₂O-Gehalt in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure von 0,03 bis 0,2% betragen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer hydrophobierten Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m²/g

Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm

Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %

Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %

pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200), µs

Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µs

Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l

Wasserbenetzbarkeit

Kohlenstoffgehalt, %

Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %

bei 30°C und 70% RF, %

DBP-Adsorption, %

100 ± 30
15—22
< 2,5
5,5 ± 1,5
7,1 ± 1
< 600
50 ± 20
< 0,05
2,5 ± 0,6
12 ± 0,4
1,5 ± 0,5
260 ± 30

dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	150 ± 30	
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	15 – 22	
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	2,5 – 3,5	5
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %	3 ± 0,5	
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200)	3,5 – 5,5	
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µs	< 500	
Stampfdichte des unendlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	60 ± 20	
SO-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	< 0,3	10
Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	< 0,3	

mit einer Mischvorrichtung mit einem Silikonöl, bestehend aus linearen Dimethylpolysiloxanen, mit einer Viskosität von 50 cP Hydrophobierungsmittel im Gewichts-Verhältnis von 10 : 0,5 bis 10 : 3 versetzt und nach Beendigung der Zugabe des Hydrophobierungsmittels den Mischvorgang fortsetzt und das erhaltene Produkt 60 bis 180, vorzugsweise 70 bis 130 Min. bei einer Temperatur von 200 bis 400°C tempert und vermahlt.

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen hydrophoben Fällungskieselsäure für die Bezeichnung "hydrophobierte Fällungskieselsäure" kann im Folgenden auch die Bezeichnung "hydrophobe Fällungskieselsäure" verwendet werden, kann der Trocknungsverlust von 2,5 bis 0,0% betragen. Die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen hydrophoben Fällungskieselsäure kann von 50 bis 300 µs betragen. Die Wasserbenetzbarkeit kann von 0 bis 0,05 betragen.

Der Ausdruck "fest" bzw. "feste", "fester", "Festen" in Verbindung mit der eingesetzten Fällungskieselsäure soll besagen, daß die Fällungskieselsäure nicht in Form von Kieselolen, sondern abgesehen von absorbiertem Wasser in pulverförmiger, fester lufttrockener Form vorliegt, bevor sie gegebenenfalls mit Wasser in Berührung gebracht und bevor sie mit den Organosiliciumverbindungen umgesetzt wird. Es wird jedoch in Beschreibung und Ansprüchen nicht der Ausdruck "trocken" anstelle des Ausdruckes "fest" verwendet.

Die Verwendung der hydrophoben erfindungsgemäßen Kieselsäure als verstärkender Füllstoff in zu Elastomeren härtbaren Massen auf der Basis von Diorganopolysiloxanen ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Erfindungsgemäß kann die hydrophobe Fällungskieselsäure in heißvulkanisierenden Diorganopolysiloxan-Elastomeren eingesetzt werden. Desgleichen kann sie ebenfalls in bei Raumtemperatur härtbaren Organopolysiloxan-Elastomeren wie vorzugsweise z. B. in einer Zweikomponenten-Siliconabdruckmasse oder einer Einkomponenten-Fugendichtungsmasse eingesetzt werden.

Als Diorganopolysiloxane können alle Diorganopolysiloxane verwendet werden, die bisher als Grundlage für zu Organopolysiloxan-Elastomeren bei Raumtemperatur (RTV) nur wenig erhöhter Temperatur (LTV) oder hoher Temperatur (HTV) härtbare bzw. härtende Massen verwendet wurden bzw. verwendet werden konnten. Sie können z. B. durch die allgemeine Formel



wiedergegeben werden, worin R gleiche oder verschiedene, einwertige, gegebenenfalls substituierte und/oder polymere, Kohlenwasserstoffreste, Z eine Hydroxylgruppe, hydrolysierbare Gruppe und/oder hydrolysierbares Atom oder im Falle des Vorliegens von bei nur wenig erhöhter Temperatur härtbaren Massen Alkenylgruppen bedeuten, n 1, 2 oder 3 und m eine ganze Zahl im Wert von mindestens 1 ist.

Innerhalb bzw. entlang der Siloxankette in der oben angegebenen Formel können, was in derartigen Formeln üblicherweise nicht dargestellt wird, auch andere meist nur als Verunreinigungen vorliegende Siloxaneinheiten als Diorganosiloxaneinheiten, z. B. solche der Formeln $RSiO_{3/2}$, $R_2SiO_{1/2}$ und $SiO_{4/2}$, wobei R jeweils die oben dafür angegebene Bedeutung hat, vorhanden sein. Die Menge dieser anderen Siloxaneinheiten sollte 10 Molprozent nicht übersteigen.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R sind Alkylreste, wie Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl- und Octylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, Allyl-, Äthylallyl- und Butadienylreste; und Arylreste, wie der Phenyl- und Tolyreste.

Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R sind insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffreste, wie der 3,3,3-Trifluorpropylrest, Chlor-, Benzyl- und Bromtolylreste; und Cyanalkylreste, wie der beta-Cyanäthylrest.

Beispiele für polymere (auch als "modifizierende" bezeichnenbare) substituierte und unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste R sind über Kohlenstoff an Silicium gebundene Polystyryl-, Polyvinylacetat-, Polyacrylat-, Polymethacrylat- und Polyacrylnitrilreste.

Mindestens der überwiegende Teil der Reste R besteht vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit vorzugsweise aus Methylgruppen. Die gegebenenfalls vorhandenen übrigen Reste R sind insbesondere Vinyl- und/oder Phenylgruppen.

Insbesondere im Falle des Vorliegens von unter Ausschluß von Wasser lagerfähigen, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtenden Massen handelt es sich bei Z meist um hydrolysierbare Gruppen. Beispiele für solche Gruppen sind Amino-, Amido-, Aminoxy-, Oxim-, Alkoxy-, Alkoxy-alkoxy- (z. B. $CH_3OCH_2CH_2O-$), Alkenyloxy- (z. B. $H_2C=(CH_3)CO-$), Acyloxy- und Phosphatgruppen. Vor allem wegen der leichteren Zugänglichkeit sind als Z Acyloxygruppen, insbesondere Acetoxygruppen, bevorzugt. Es werden jedoch auch z. B. mit Oximgruppen, wie solchen der Formel $-ON=C(CH_3)(C_2H_5)$, als Z ausgezeichnete

Ergebnisse erzielt.

Beispiele für hydrolysierbare Atome Z sind Halogen- und Wasserstoffatome.

Beispiele für Alkenylgruppen Z sind insbesondere Vinylgruppen.

Es können gleiche oder verschiedene Z an ein Si-Atom gebunden sein.

5 Von Vorteil ist, wenn u. a. als zu Elastomeren härtbare Massen solche vorliegen, die ohne Mitverwendung von Lösungsmitteln durch Vergießen oder Verstreichen verarbeitet werden können. Die Viskosität der im Rahmen der Erfindung verwendeten RTV-Diorganopolysiloxane sollte daher 500 000 cP bei 25°C, vorzugsweise 150 000 cP bei 25°C nicht übersteigen. Dementsprechend sollte der Wert von x vorzugsweise 40 000 nicht übersteigen.

10 Es können Gemische aus verschiedenen Diorganopolysiloxanen verwendet werden.

Aus Füllstoffen, die durch Umsetzung der Organosilicium-Verbindungen mit dem erfindungsgemäßen Siliciumdioxid erhältlich sind, werden durch Vermischen mit Diorganopolysiloxanen und gegebenenfalls weiteren Stoffen bei Raumtemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur, gegebenenfalls nach Zusatz von Vernetzungsmitteln, zu Elastomeren härtbare Massen, insbesondere unter Ausschluß von Wasser lagerfähige, bei Zutritt von Wasser bei Raumtemperatur zu Elastomeren härtende Massen hergestellt. Dieses Vermischen kann in 15 beliebiger bekannter Weise, z. B. in mechanischen Mischgeräten, erfolgen. Es vollzieht sich sehr rasch und leicht, gleichgültig in welcher Reihenfolge der Zugabe der Mischungsbestandteile es durchgeführt wird.

Vorzugsweise werden die erfindungsgemäß verwendeten Füllstoffe in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu Elastomeren härtbaren Massen, eingesetzt. Bei 20 HTV-Organopolysiloxanelastomeren können bis zu 50 Gew.-% eingesetzt werden.

Liegen in den reaktionsfähigen endständigen Einheiten enthaltenden Diorganopolysiloxanen als einzige reaktionsfähige endständige Einheiten solche mit Si-gebundenen Hydroxylgruppen vor, so müssen diese Diorganopolysiloxane, um sie in an sich bekannter Weise zu härten bzw. um sie in durch das in der Luft enthaltende Wasser, gegebenenfalls unter Zugabe von weiterem Wasser, zu Elastomeren härtende Verbindungen zu über- 25 führen, mit Vernetzungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationskatalysators in bekannter Weise umgesetzt werden. Bei HTV-Diorganopolysiloxanelastomeren können bei entsprechend vorteilhaften Temperaturen organische Peroxide, wie z. B. Bis-2,4-dichlorobenzoylperoxid, Benzoylperoxid, tert. Butylperbenzoat oder tert. Butylperacetat, eingesetzt werden.

Als heißvulkanisierende Organosiloxane können solche verwendet werden, deren organische Substituenten aus 30 Methyl-, Äthyl-, Phenyl-, Trifluormethylphenyl [$F_3CC_6H_4$ -] oder Trimethylsilylmethylenresten $[(CH_3)_3SiCH_2]$ bestehen, z. B. Dimethyl-, Diäthyl-, Phenylmethyl-, Phenyläthyl-, Äthylmethyl-, Trimethylsilylmethylenmethyl-, Trimethylsilylmethylenäthyl-, Trifluormethylphenylmethyl- oder Trifluormethylphenyläthylsiloxane bzw. Mischpolymerisate solcher Verbindungen. Außerdem können die Polymerisate begrenzte Mengen von Diphenylsiloxan-, bis-trimethylsilylmethylen-siloxan-, bis-trifluormethylphenylsiloxaneinheiten sowie auch Siloxane mit Einheiten 35 der Formel $RSiO_{1,5}$ und $R_3SiO_{0,5}$ enthalten, wobei R einen der obigen Reste darstellt.

Beispiele für Vernetzungsmittel sind insbesondere Silane der allgemeinen Formel



40 worin R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, Z, eine hydrolysierbare Gruppe und/oder ein hydrolysierbares Atom und n 3 oder 4 ist. Die oben angeführten Beispiele für hydrolysierbare Gruppen Z und hydrolysierbare Atome Z gelten im vollsten Umfang auch für die hydrolysierbaren Gruppen Z' und die hydrolysierbaren Atome Z'.

Beispiele für Silane der oben angegebenen Formel sind Methyltriacetoxysilane, Isopropyltriacetoxysilan, 45 Isopropoxytriacetoxysilan, Vinyltriacetoxysilan, Methyltrisdiäthylaminooxysilan, Methyltris(-cyclohexylamino)-silan, Methyltris(-diäthylphosphato)-silan und Methyltris(-methyläthylketoximo)-silan.

Anstelle von oder im Gemisch mit Silanen der oben angegebenen Formel können ferner z. B. auch Polysiloxane verwendet werden, die je Molekül mindestens 3 Z-Gruppe bzw. -Atome enthalten, wobei die nicht durch Z'-Gruppen bzw. -Atome abgesättigten Siliciumvalenzen durch Siloxansauerstoffatome und gegebenenfalls 50 R-Gruppen abgesättigt sind. Die bekanntesten Beispiele für Vernetzer der letzteren Art sind das Polyäthylsilikat mit einem SiO_2 -Gehalt von etwa 40 Gewichtsprozent, Hexaäthoxydisiloxan und Methylwasserstoffpolysiloxane.

Die bekanntesten Beispiele für Kondensationskatalysatoren sind Zinnsalze von Fettsäuren, wie Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndiacetat und Zinn-(II)-octoat.

Liegen in den reaktionsfähigen endständigen Einheiten enthaltenden Diorganopolysiloxanen als einzige reaktionsfähige, endständige Einheiten solche mit Alkenylgruppen vor, so kann die Härtung zu Elastomeren in 55 bekannter Weise mit Organopolysiloxanen, die durchschnittlich mindestens 3 Si-gebundene Wasserstoffatome je Molekül enthalten, wie Methylwasserstoffpolysiloxan, in Gegenwart von der Anlagerung von Alkenylgruppen an Si-gebundenen Wasserstoff fördernden Katalysatoren, wie Platin-(IV)-chlorosäure, erfolgen. Es liegen dann bei Raumtemperatur oder nur wenig erhöhter Temperatur (meist 50 bis 80°C) härtbare (LTV) Massen vor.

60 Schließlich sei als weiteres Beispiel für die Härtung zu Elastomeren diejenige mittels polycyclischer Organopolysiloxane in Gegenwart von Äquilibrierungskatalysatoren, wie Phosphornitrilchloriden, genannt.

Selbstverständlich können die zu Elastomeren härtbaren Massen außer Diorganopolysiloxanen, erfindungsgemäß hydrophobierter Fällungskieselsäure, Vernetzungsmitteln und Vernetzungskatalysatoren, gegebenenfalls herkömmlicherweise meist oder häufig in zu Elastomeren härtbaren Massen verwendete Füllstoffe enthal- 65 ten. Beispiele für solche Stoffe sind Füllstoffe mit einer Oberfläche unterhalb 50 m²/g, wie Quarzmehl, Diatomeenerde, ferner Zirkoniumsilikat und Calciumcarbonat, ferner unbehandeltes, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid, organische Harze, wie Polyvinylchloridpulver, Organopolysiloxanharze, faserige Füllstoffe, wie Asbest, Glasfasern und organische Fasern, Pigmente, lösliche Farbstoffe, Duftstoffe, Korrosionsinhibitoren, die Massen gegen

den Einfluß von Wasser stabilisierende Mittel, wie Essigsäureanhydrid, die Härtung verzögernde Mittel, wie Benzotriazol und Weichmacher, wie durch Trimethylsiloxygruppen endblockierte Dimethylpolysiloxane.

Die angeführte Kombination physikalisch-chemischer Stoffdaten der erfindungsgemäßen hydrophoben Fällungskieselsäure führt aufgrund ihrer ausgezeichneten Dispergierbarkeit zu einem hochwirksamen Verstärkungsfüllstoff. Der gegenüber den bekannten Fällungskieselsäuren deutlich herabgesetzte Gleichgewichts-Feuchtegehalt bringt Vorteile bei der Verarbeitung, z. B. bei der drucklosen Vulkanisation, bei welcher im Vergleich zum Einsatz der bekannten, hydratisierten Fällungskieselsäuren porenfreie Vulkanisate anfallen. Der optimal eingestellte pH-Wert führt zu spürbar verkürzten Weichwalzzeiten. Der niedrige Elektrolytgehalt in Kombination mit dem niedrigen Feuchtegehalt führt schließlich zu guten elektrischen Eigenschaften der Vulkanisate. In kalthärtenden Silikonkautschuk-Dichtungsmassen zeigt die erfindungsgemäße hydrophobe Fällungskieselsäure aufgrund ihres geringen Wassergehaltes Vorteile für die Lagerfähigkeit der nicht ausgehärteten Massen.

Beispiel 1

In einem Reaktionsbehälter werden 50,0 m³ Wasser vorgelegt. Langsam werden 9,2 m³ Wasserglaslösung und 0,9 m³ H₂SO₄ unter Rühren zu der Vorlage gegeben, wobei in der Mischung während der Zugabe ein alkalischer pH-Wert eingehalten wird. Nach Abschluß der Zugabe von Wasserglas und H₂SO₄ liegt der pH-Wert der erhaltenen Suspension im sauren Bereich. Das ausgefällte Produkt wird mittels einer Filterpresse von der Mutterlauge abgetrennt, gewaschen, mit angesäuertem Wasser zu einer Suspension verflüssigt und sprühgetrocknet. Das sprühgetrocknete Produkt wird anschließend mittels einer Querstrommühle "Typ Alpine UP 630" gemahlen.

Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Kenndaten auf:

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g,	155	
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	18—20	25
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	3,0	
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %	3,3	
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200)	4,4	
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µS	< 240	
Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	57	30
SO ₃ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz, %)	0,22	
Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz, %)	0,18	

Durchführung der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit

Eine Probe von 4,0 g Kieselsäure wird mit 50 ml vollentsalztem Wasser in einem 150 ml Becherglas erhitzt und eine Minute unter Rühren gekocht. Anschließend wird die Suspension in einen 100 ml-Meßkolben überführt, abgekühlt und mit vollentsalztem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nach Umschütteln wird die Meßzelle des Leitfähigkeitsmeßgerätes zunächst mit der zu messenden Suspension vorgespült und dann gefüllt bzw. die Meßzelle in die Suspension eingetaucht. Die elektrische Leitfähigkeit wird am Meßgerät abgelesen und die Temperatur der Suspension bei der Messung bestimmt.

Berechnung:

Die elektrische Leitfähigkeit wird in µS · cm⁻¹ bezogen auf 20°C angegeben.

Beispiel 1a

In einem Reaktionsbehälter werden 50 m³ Wasser vorgelegt, das mit konzentrierter Wasserglaslösung (Modul 3,3; SiO₂-Gehalt = 26,5 Gew.-% und Na₂-Gehalt = 8,0 Gew.-%) auf einen pH-Wert von 8—9 gebracht wird. Gleichzeitig wird die Temperatur der Vorlage auf 85°C gebracht. Innerhalb von 30 Minuten werden anschließend gleichzeitig 9,2 m³ konzentrierter Wasserglaslösung (siehe oben) und 0,9 m³ konzentrierter 96%iger Schwefelsäure unter Rühren (bei ca. 20 U/min des Rührers) an gegenüberliegenden Stellen des Reaktorbehälters eingeleitet. Während dieser Phase der Kieselsäurefällung liegt der Fäll-pH-Wert zwischen 7 und 9. Nach 80 Minuten Fälldauer wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Originalfällungssuspension mit konz. 96%iger H₂SO₄ auf einen pH-Wert von 3 gestellt. Die Abtrennung der Kieselsäure aus der sauren Suspension erfolgt mittels einer Filterpresse. Der Filterkuchen wird mit Wasser soweit salzarm gewaschen, daß eine getrocknete Kieselsäureprobe in 4%iger wäßriger Suspension einen Leitfähigkeitswert (bei 20°C) von < 500 µS ergibt. Der derart ausgewaschene Filterkuchen wird mit H₂SO₄-angesäuertem Wasser zu einer an SiO₂ 16—17%igen Suspension verflüssigt, die ihrerseits sprühgetrocknet wird. Das sprühgetrocknete Produkt wird anschließend mittels einer Querstrommühle "Typ ALPINE UP 630" gemahlen.

Die erhaltene Fällungskieselsäure weist die folgenden physikalisch-chemischen Daten auf:

	BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g.	155
	Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, mm	18—20
	Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	3,0
	Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %	3,3
	pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200)	4,4
5	Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µS	240
	Stampfdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	57
	SO ₃ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	0,22
	Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	0,18

10

Beispiel 2

Herstellung der erfindungsgemäßen hydrophoben Fällungskieselsäure

15 In einem Schaufelmischer werden 400 g der Fällungskieselsäure gemäß Beispiel 1 — in einer Querstrommühle vermahlen — unter kräftiger Durchmischung in 40 Minuten tropfenweise mit 44,5 g Tegiloxan 50[®] versetzt. Das Mischen wird noch 80 Minuten lang fortgesetzt. Das völlig klumpenfreie Pulver wird anschließend in Aluminiumschalen gefüllt — Schichthöhe etwa 5 cm — und im Muffelofen 90 Minuten bei 350°C getempert. Das

20 erhaltene Produkt wird auf einer Stößmühle vermahlen.
Die chemisch-physikalischen Daten des erhaltenen Produktes sind:

	Glühverlust bei 100°C nach DIN 55 921, %	6,6
	davon Feuchte bei 105°C nach DIN 55 921, %	1,3
25	pH-Wert nach DIN 53 200 Leitfähigkeit, µS	120
	BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	106
	Stampfgewicht nach DIN 53 194, g/l	54
	Wasserbenetzbarkeit	< 0,05
	C-Gehalt, %	2,55
30	Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,2
	bei 30°C und 70% RF, %	1,5
	DBP-Adsorption, %	261

35 Tegiloxan[®] 50 ist ein Produkt der Firma M. Goldschmidt AG 43 Essen. Es ist ein Silikonöl bestehend aus linearen Dimethylpolysiloxanen, mit einer Viskosität von 50 cP. Die Leitfähigkeit wird wie in Beispiel 1 beschrieben bestimmt.

Bestimmung der Wasserbenetzbarkeit hydrophober Kieselsäuren

40 In der folgenden Analysemerhode wird die Bestimmung der wasserbenetzbaren Anteile hydrophober Kieselsäuren beschrieben.

Durchführung der Bestimmung

45 0,200 g hydrophober Kieselsäure werden mit 50 ml destilliertem Wasser in einen 250 ml-Schütteltrichter gegeben und 1 Minute mit Hilfe eines Turbula-Mischers mit höchster Drehzahl geschüttelt.

Nach kurzem Absetzenlassen der benetzten Anteile werden 45 ml nach schonendem Umschwenken (nicht schütteln) in eine Abdampfschale abgelassen, auf einem Wasserbad eingedampft und dann bei 105°C getrocknet.

50

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Trockenrückstand} \cdot 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ wasserbenetzbare Anteile}$$

55

Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme

Bei der Bestimmung der Feuchtigkeitsaufnahme wird die maximale oder zeitabhängige Feuchtigkeitsaufnahme von Kieselsäuren in Abhängigkeit von der Temperatur und der relativen Luftfeuchtigkeit bestimmt.

60

Durchführung der Bestimmung

Eine Kieselsäureprobe von ca. 2,5 g wird auf 0,1 mg genau in ein trockenes austariertes Wägegias eingewogen und 2 Stunden bei 105°C getrocknet. Nach dem Erkalten wird das Gewicht auf einer Analysenwaage bestimmt. Anschließend wird das offene Wägegias mit der Probe in einem Klimaschrank bei vorgegebener Temperatur und relativer Luftfeuchtigkeit aufbewahrt. Es kann dann entweder ein Feuchtigkeitsaufnahmezeitdiagramm oder die maximale Feuchtigkeitsaufnahme ermittelt werden.

65

Üblicherweise erfolgt die Bestimmung bei

30°C und 30% relativer Luftfeuchtigkeit
30°C und 70% relativer Luftfeuchtigkeit

Berechnung: $\frac{\text{g Auswaage} \cdot 100}{\text{g Einwaage (getrocknete Probe)}} = \% \text{ Feuchtigkeitsaufnahme}$

Bestimmung der DBP-Adsorption mit dem Brabender-Plastographen

Die Bestimmung der Dibutylphthalat-Adsorption (DBP) erfolgt mit dem Brabender-Plastographen und zeigt das Saug- bzw. Aufnahmevermögen an. Das Aufnahmevermögen ist dabei abhängig vom Feuchtigkeitsgehalt, der Körnung und der Einwaage des eingesetzten Materials. Die DBP-Adsorption wird auf wasserfreies Material bezogen angegeben.

Zur Durchführung der Bestimmung wird auf DE-PS 17 67 332, Spalte 2, Zeilen 30—64 verwiesen.

Beispiel 3

Es wird in diesem Beispiel eine hydrophobe erfindungsgemäße Fällungskieselsäure, erhalten nach dem Verfahren gemäß dem Beispiel 2, in verschiedene Silikonkautschuksorten eingearbeitet und auf ihre Wirksamkeit als Verstärkerfüllstoffe bzw. Thixotropierungsmittel in einer 2-Komponenten-Silicongießmasse und einer 1-Komponenten-Silicon-Fugendichtungsmasse (Acetatsystem) geprüft.

Versuche in einer 2-Komponenten-Silicongießmaschine (kaltvulkanisierend)

In den nachstehenden Rezepturen wurden die Kieselsäure mittels Dissolver eingemischt:

45 Tle. Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylendgruppen, Viskosität 1000 cSt
45 Tle. Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylendgruppen, Viskosität 18 000 cSt
10 Tle. Kieselsäure (10%)

2 Tle. Vernetzer Orthokieselsäureester

42,5 Tle. Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylendgruppen, Viskosität 1000 cSt
42,5 Tle. Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylendgruppen, Viskosität 18 000 cSt
15,0 Tle. Kieselsäure (15%)

2 Tle. Vernetzer Orthokieselsäureester

Nach Härterzugabe wurden Fließ- und Härungsverhalten beobachtet.
An 3 Tagen gelagerten vernetzten Probekörpern wurden

Zugfestigkeit	nach DIN 53 504	
Bruchdehnung	nach DIN 53 504	
Weiterreißfestigkeit	nach DIN 53 515	und
Shore-A-Härte	nach DIN 53 505	

bestimmt.

Versuche in einer 1-Komponenten-Silicon-Fugendichtungsmasse (kaltvulkanisierend)

Diesen Versuchen wurde folgende Rezeptur mit Acetat-Härter zugrunde gelegt.

67,8 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan mit Hydroxylgruppen Viskosität 50 000 cSt
27,8 Gew.-Teile Dimethylpolysiloxan mit Trimethylsiloxyendgruppen Viskosität 1000 cSt
4,4 Gew.-Teile Methyltriacetoxysilan
17,6 bzw. 24,9 Gew.-Teile Fällungskieselsäure
0,005 Gew.-Teile Dibutylzinndiacetat

Die Einarbeitung der Kieselsäure erfolgte nach Zugabe des Vernetzers in einem evakuierbaren Planetenmischer.

Die noch pastöse Fugendichtungsmasse bzw. deren 7 Tage an der Luft gehärtetes Vulkanisat wurde danach folgenden Test unterzogen:

- Extrudierbarkeit nach ASTM 2451 — 67 T
- Standvermögen nach der Hütchenmethode
- Modul bei 100% Dehnung nach DIN 53 504

- d) Zugfestigkeit nach DIN 53 504
 e) Bruchdehnung nach DIN 53 504
 f) Weiterreißfestigkeit nach DIN 53 515
 g) Shore-A-Härte nach DIN 53 505

5

Tabelle I

Prüfung gefällter, hydrophober Fällungskieselsäure in einem 2-Komponenten-Siliconkautschuk

10	Fällungskieselsäure	Härtungs- verhalten	Fließverhalten (mit Härter)	Zugfestig- keit kp/cm ²	Bruch- dehnung %	Weiterreiß- festigkeit kp/cm	Shore-A- Härte
	%						
15	ohne	Vernetzung nach 1/2 h	selbstverlau- fend	2,5	75	0,6	18
	Fällungs- kieselsäure	nach 1/2 h vernetzt	selbstverlau- fend	7,2	125	1,2	31
20	gemäß Beispiel 2	nach 1/2 h vernetzt	noch gerade selbstverlau- fend	11,3	145	1,5	39

25

Tabelle II

Prüfung von gefällter, hydrophober Fällungskieselsäure in einer 1-Komponenten-Silicon-Dichtungsmasse (Acetatsystem)

30	Fällungs- kieselsäure gemäß Beispiel 2	Aufstrich	Aushärte- verhalten	Standver- mögen (Hütchen)	Extrudier- barkeit	Modul 100	Zugfestig- keit	Bruch- dehnung	Weiter- reißfestig- keit	Shore-A- Härte
35	%				g/min	kp/cm ²	kp/cm ²	%	kp/cm	
	15		härtet nicht aus	sehr mäßig	0 d: 8,9 1 d: 8,4 3 d: 7,7 7 d: 7,1	2,5	28	850	4,4	14
40	20		härtet nicht aus	gut	1,5	4,3	45	1100	20,0	21

45 Die Bestimmung der Standfestigkeit nach der "Hütchenmethode" ist zwar nicht genormt, aber in der Praxis als Schnellmethode üblich. Zu ihrer Durchführung wird aus einer Kartusche oder Tube eine kleine Menge auf eine feste Unterlage gedrückt und zu einer Spitze ausgezogen. Aus der Form der Spitze und deren Stehvermögen lassen sich Aussagen über die Standfestigkeit des 1-Komponenten-Systems machen.

50

Ergebnisse der Prüfungen

Prüfung in einer 2-Komponenten-Siliconabgießmasse (Tabelle I)

55 Bei einer Zugabe von 15% Kieselsäure sind die Mischungen ohne Vernetzer selbstverlaufend. Auch nach der Vernetzerzugabe wirkt die Probe nicht thixotropierend und zeigt einen befriedigenden Selbstverlauf der Gießmasse.

Die erfindungsgemäße hydrophobe Fällungskieselsäure verhält sich hierbei vorteilhaft. Sie bewirkt in dem System eine deutliche Verbesserung der mechanischen Festigkeit.

60 Ohne Füllstoffe liegt ein Produkt vor, das sich leicht zerbröseln läßt und kaum gummiähnliche Eigenschaften besitzt.

Prüfung in einer 1-Komponenten-Silicon-Fugendichtungsmasse (Tabelle II)

65 Nach dem derzeitigen Stand der Technik ist der Einsatz von hydrophoben Fällungskieselsäuren wegen deren hohen Feuchtegehalte (bei 30°C und 70% relativer Luftfeuchte beträgt diese ca. 4%) für die mechanische Verstärkung nicht möglich, da bei Füllungsgraden von mindestens 20 Teilen der in die Mischung eingebrachte Wassergehalt so hoch ist, daß die Mischung bereits nach kurzer Frist in der Tube aushärtet. Erst die erfindungsgemäße Kieselsäure 4 bietet wegen ihres geringen Feuchtegehaltes (bei 30°C und 70% relativer Luftfeuchte

beträgt diese ca. 1,5%) die erforderliche Lagerstabilität und damit die Voraussetzung für ihre praxisgerechte Anwendung.

Proben von bekannten hydrophobierten Fällungskieselsäuren lassen sich zwar in Konzentration von 15% in die Masse einarbeiten, führen jedoch spätestens nach 1 Tag Lagerzeit wegen ihres hohen Feuchtegehaltes in der geschlossenen Tube zu unerwünschter Härtung.

Eine mit 15% erfindungsgemäßer hydrophober Fällungskieselsäure hergestellte Mischung vernetzt in der Tube nicht und liefert nach Härtung an der Luft beachtliche mechanische Werte.

Ein mit 20% erfindungsgemäßer hydrophober Fällungskieselsäure vernetzter Ansatz zeigt gutes Standvermögen, keine Aushärtung in der Tube und hervorragende gummitechnische Eigenschaften.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer hydrophobierten Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten:

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	100 ± 30	15
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	15–22	
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	< 2,5	
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %	5,5 ± 1,5	
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200)	7 ± 1	20
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µs	< 600	
Stamprdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	50 ± 20	
Wasserbenetzbarkeit	< 0,05	
Kohlenstoffgehalt, %	2,5 ± 0,6	
Wasseraufnahme bei 30°C und 30% RF, %	1,2 ± 0,4	25
bei 30°C und 70% RF, %	1,5 ± 0,5	
DBP-Adsorption, %	260 ± 30	

dadurch gekennzeichnet, daß man die Fällungskieselsäure mit den physikalisch-chemischen Kenndaten

BET-Oberfläche nach DIN 66 131, m ² /g	150 ± 30	30
Mittlere Größe der Primärteilchen aus EM-Aufnahmen, nm	15–22	
Trocknungsverlust nach DIN 55 921 nach 2 Std. bei 105°C, %	2,5–3,5	
Glühverlust (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz nach DIN 55 921), %	3 ± 0,5	
pH-Wert (in 5%iger wäßriger Dispersion nach DIN 53 200)	3,5–5,5	35
Leitfähigkeit (in 4%iger wäßriger Dispersion), µs	< 500	
Stamprdichte des unentlüfteten Stoffes nach DIN 53 194, g/l	60 ± 20	
SO ₃ -Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz), %	< 0,3	
Na ₂ O-Gehalt (bezogen auf die 2 Std. bei 105°C getrocknete Substanz)	< 0,3	40

in einer Mischvorrichtung mit einem Silikonöl, bestehend aus linearen Dimethylpolysiloxanen, mit einer Viskosität von 50 cP als Hydrophobierungsmittel im Gewichts-Verhältnis von 10 : 0,5 bis 10 : 3 versetzt und nach Beendigung der Zugabe des Hydrophobierungsmittels den Mischvorgang fortsetzt und das erhaltene Produkt 60 bis 180, vorzugsweise 70 bis 130 Min. bei einer Temperatur von 200 bis 400°C tempert und vermahlt.

2. Verwendung der nach dem Verfahren nach Anspruch 1 erhaltlichen hydrophobierten Fällungskieselsäure als Verstärkerfüllstoff in zu Elastomeren härthbaren Massen.